



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002313739 A**(43) Date of publication of application: **25.10.02**

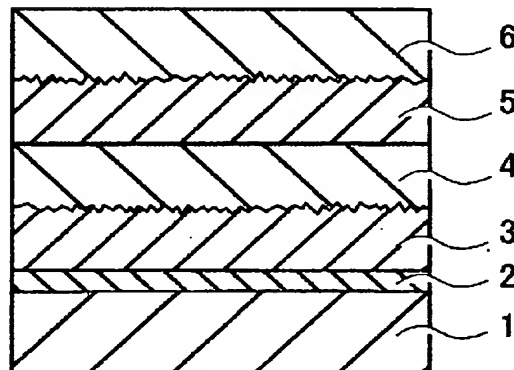
(51) Int. Cl.

**H01L 21/205****C30B 25/02****C30B 29/38****H01L 29/43****H01L 33/00****H01S 5/323**(21) Application number: **2001117910**(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**(22) Date of filing: **17.04.01**(72) Inventor: **MORITA DAISUKE****(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND ITS GROWTH METHOD****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nitride semiconductor substrate wherein a thick nitride semiconductor film can be grown on a substrate and generation of penetrating dislocation is reduced.

**SOLUTION:** In a method for growing nitride semiconductor on a substrate, at least two growing interfaces are formed in the nitride semiconductor, thereby relieving difference of stress between the substrate and the nitride semiconductor.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-313739

(P2002-313739A)

(43)公開日 平成14年10月25日(2002. 10. 25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト(参考)

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

4 G 0 7 7

C 3 0 B 25/02

C 3 0 B 25/02

Z 4 M 1 0 4

29/38

29/38

D 5 F 0 4 1

H 0 1 L 29/43

H 0 1 L 33/00

C 5 F 0 4 5

33/00

H 0 1 S 5/323

6 1 0 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-117910(P2001-117910)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(22)出願日

平成13年4月17日(2001. 4. 17)

(72)発明者 森田 大介

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

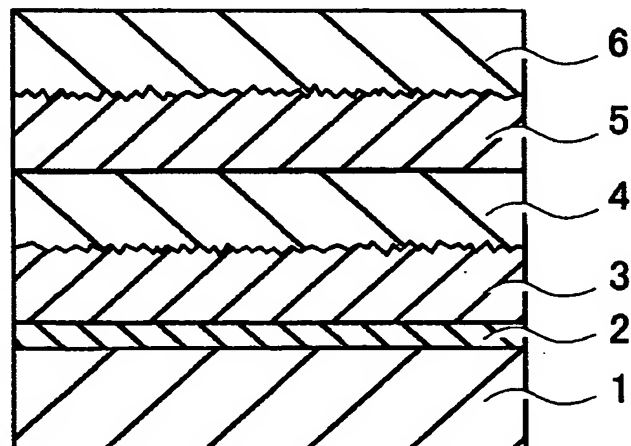
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物半導体基板、及びその成長方法

(57)【要約】

【課題】基板上に窒化物半導体を厚膜成長が可能であり、貫通転位を低減させた窒化物半導体基板を提供する。

【解決手段】基板上に窒化物半導体を成長させる方法であって、窒化物半導体内に成長界面を少なくとも2つ有することにより基板と窒化物半導体との応力差を緩和させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に窒化物半導体を成長させた窒化物半導体基板であって、

基板上の窒化物半導体にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を少なくとも 2 つ備えた窒化物半導体基板。

【請求項 2】 前記凸型の斜面は水平方向に連続して存在することにより成長界面を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 3】 基板上に気相エピタキシャル成長法を用いて窒化物半導体を成長させる窒化物半導体基板の成長方法であって、

基板上に、第 1 の窒化物半導体層と、その上に第 2 の窒化物半導体層とを成長させ、前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層との界面にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を形成する工程を備える窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 4】 前記基板上に、窒化物半導体から成る核、又は層を下地層として成長させ、その下地層を介して前記第 1 の窒化物半導体層を成長させることを特徴とする請求項 3 に記載の窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 5】 前記成長界面を形成する工程を少なくとも 2 以上有する請求項 3 又は請求項 4 に記載の窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 6】 前記気相エピタキシャル成長法はハイドライド気相エピタキシャル成長法である請求項 3 乃至請求項 5 に記載の窒化物半導体の成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光ダイオード、レーザダイオード等の発光素子、あるいは太陽電池、光センサー等の受光素子、又は電子デバイスなどに使用される窒化ガリウム系化合物半導体素子 ( $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ) を有する窒化ガリウム系化合物半導体基板、及びその成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、窒化物半導体基板を用いた青色から紫外域にかけての短波長、また白色発光ダイオード (LED) や半導体レーザ (LD) が注目されている。半導体レーザは、DVD など、大容量・高密度の情報記録・再生が可能なディスクシステムへの利用に対する要求が高まりを見せている。そのため、このような LED 及び LD 等への利用、その他に受光素子、電子デバイスへの応用が期待される窒化物半導体基板を単結晶で得る方法が種々検討されている。

【0003】 この窒化物半導体基板として例えば GaN をバルク単結晶で得る方法には高圧法などがあるものの、実用化には至っていない。そのため、窒化物半導体とは異なるサファイア等の基板を用い、この基板上に窒

化物半導体を成長させることで窒化物半導体基板とし LED や LD、電子デバイスに利用されている。

【0004】 窒化物半導体基板とするには、基板と窒化物半導体との格子定数差から、基板上に窒化物半導体を直接成長させると、貫通転位が  $10^{10}$  個  $\text{cm}^{-2}$  程度発生するため、このような結晶性のよくない窒化物半導体基板上に LED や LD 等の半導体素子を成長させた場合は、寿命特性や素子特性が悪く、そのため結晶性を向上させるために基板上に  $900^\circ\text{C}$  以下の低温で窒化物半導体から成るバッファ層を成長させる方法が用いられている。このバッファ層を成長させることにより、貫通転位を  $10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  まで低減し、平坦で鏡面となる窒化物半導体基板の成長が可能となった。

【0005】 窒化物半導体基板の表面に  $10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  程度の貫通転位が存在すれば、その貫通転位は、窒化物半導体基板上に成長させる半導体レーザ素子内にある活性層等に伝播するため、結晶性の低下が寿命特性に悪影響を与えるだけでなく、ホール移動度が小さいために電気的特性も悪くなる。

【0006】 そのため、さらに貫通転位を  $10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  以下に減らす目的で窒化物半導体を基板上で横方向に成長させる方法を利用した ELOG (Epitaxially Lateral OverGrowth GaN) 成長法が報告されている。この方法は、窒化物半導体に開口部である窓部を有する保護膜を形成し、この窓部より窒化物半導体を成長させ、さらに窒化物半導体を成長させることにより保護膜上に窒化物半導体を横方向成長させることで保護膜上において窒化物半導体を接合させ低転位の窒化物半導体基板を得ることができる。これは窒化物半導体が成長する領域において、発生した貫通転位は、保護膜の窓部より窒化物半導体の成長と共に縦方向、及び横方向に進行し、横方向に成長した窒化物半導体内の貫通転位は接合部に集束するため、横方向成長した窒化物半導体の成長領域表面の貫通転位は  $10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$  程度まで低減する。

【0007】 この ELOG 成長法は横方向成長した範囲は貫通転位が少ないものの、保護膜の窓部には貫通転位が多く、窒化物半導体基板の表面全体では結晶性のよくない範囲が存在することになり、窒化物半導体基板の表面全体を均一に貫通転位を低減させたものが期待されている。

【0008】 また、成長速度が速く厚膜成長が可能な気相エピタキシャル成長法としてハイドライド気相エピタキシャル成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法がある。このハイドライド気相エピタキシャル成長法は、他の有機金属気相成長 (MOCVD) 法などに比べて成長速度が速く数十～数百  $\mu\text{m}$  の厚みをもつバルク単結晶が得られる特徴を持つ。そのため、ハイドライド気相エピタキシャル成長法により厚膜成長を行い、窒化物半導体の表面に発生する貫通転位を均一に低減させた基板が期待される。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に示すハイドライド気相エピタキシャル成長法によりサファイア等の基板上に窒化物半導体を厚膜成長させた窒化物半導体基板は割れが発生してしまう。そのため、厚膜成長させた窒化物半導体基板を1ウェハーで形成できず、厚膜基板上に窒化物半導体素子を成長させるのに2分割や3分割されたウェハーを使用しなければならず、分割されたウェハーを使用するのは1ウェハーを用いるのに比べて工程を増やすことになり全体での歩留まりを低下させてしまう。また、割れにより窒化物半導体素子の特性低下も考えられる。そこで、本発明は、このような問題を解決し、基板上に厚膜成長させた窒化物半導体基板でありながら割れ等が発生せず、厚膜成長と同時に貫通転位を低減させた窒化物半導体基板を提供するものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明における窒化物半導体基板は、基板上に窒化物半導体を成長させた窒化物半導体基板であって、基板

10

1)で示される窒化物半導体を基板とすることもできる。また、基板をウェハーとして使用する場合は大きさは特に限定されないが、1～5インチφのものが用いられており、基板の厚みも劈開やダイシングによるチップ化が可能な範囲であればよい。具体的には基板厚みは0.1mm以上とする。これらの基板は表面が平坦なものを使用するが、窒化物半導体から成る核、又は層を成長させることができれば、例えばエッチング等により細かい荒れを有するものや、基板の窒化物半導体の成長面に凹凸、斜面、階段形状を有するものや、基板の窒化物半導体の成長面に対し裏面に凹凸、溝等を有するものであってもよい。

【0017】本発明におけるクレーターとは、第1の窒化物半導体層を成長後に表面の平面上に形成される多角錐形状、又は円錐形状の窪みのことである。この窪みの大きさ、及び深さは5μm以上100μm以下であり、この深さは同一成長界面における成長界面の高低差である。

20

【0018】また、本発明における凸型の斜面とは、第1の窒化物半導体層を成長後に表面が水平面に対して高低差を有する表面のことである。この凸型の斜面は、水平面に対して波形状やドット状の凸部を有するものであってもよい。

【0011】前記窒化物半導体基板は、前記凸型の斜面は連続して存在することにより成長界面を形成することを特徴とする。

【0012】本発明における窒化物半導体基板の成長方法は、基板上に気相エピタキシャル成長法を用いて窒化物半導体を成長させる窒化物半導体基板の成長方法であって、基板上に、第1の窒化物半導体層と、その上に第2の窒化物半導体層とを成長させ、前記第1の窒化物半導体層と前記第2の窒化物半導体層との界面にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を形成する工程を備える窒化物半導体基板の成長方法である。

30

【0019】本発明における成長界面とは、以上に示す第1の窒化物半導体層の成長後にクレーターや凸型の斜面を形成し、次に第1の窒化物半導体層上に第2の窒化物半導体層を成長させた後に形成される第1の窒化物半導体層と第2の窒化物半導体層との界面を示す。この成長界面はクレーターの高低差を示すものであり、この高低差が5μm以上100μm以下である。また、成長界面の高低差は連続して形成されているものがよい。

【0013】前記窒化物半導体基板の成長方法は、前記基板上に、窒化物半導体から成る核、又は層を下地層として成長させ、その下地層を介して前記第1の窒化物半導体層を成長させることを特徴とする。

【0014】前記窒化物半導体基板の成長方法は、前記成長界面を形成する工程を少なくとも2以上有することを特徴とする。

40

【0020】上記に示す窒化物半導体基板、及び窒化物半導体基板の成長方法とすることで、窒化物半導体内に形成された成長界面に同一組成内で様な結晶的に不均一な界面を有することにより、応力緩和され、基板上に窒化物半導体を具体例としては30μm以上の膜厚で成長可能であり、さらに、成長界面が連続した斜面を形成しているため、貫通転位は斜面で転位方向が曲げられ、この曲げられた貫通転位が成長界面上に成長した窒化物半導体内で集束し、貫通転位を低減させることができる。

【0015】前記窒化物半導体基板の成長方法は、ハイドライド気相エピタキシャル成長法であることを特徴とする。

【0016】ここで、基板とは窒化物半導体と異なる異種基板であれば、C面、R面、及びA面のいずれかを主面とするサファイアやSiC(6H、4H、3C)、スピネル、ZnS、ZnO、Si、GaAs等である。

又、窒化ガリウムのように一般式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq$

50

【0021】上記に示す成長界面の高低差を有することにより、成長界面の表面は水平面に対して斜面であるため、貫通転位の進行方向を変えることができる。この進行方向を曲げられた貫通転位は図3に示すように、曲げられた貫通転位同士が欠陥ループを形成し、窒化物半導体の成長途中で貫通転位を減少させることができる。

【0022】また、窒化物半導体の成長界面を形成する工程を繰り返すことにより、さらに貫通転位を低減させることができ、成長界面を2つ有する窒化物半導体基板

では単位面積あたりの貫通転位密度を $1 \times 10^6$ 個/ $\text{cm}^2$ 、好ましくは $7 \times 10^5$ 個/ $\text{cm}^2$ とすることができる。この窒化物半導体基板は、選択的に結晶性のいい領域を形成するのではなく、窒化物半導体基板の表面全体を均一に低転位とすることができるため、安定した低転位基板を提供することができる。又、成長界面を2つ有することによりサファイア等の基板と窒化物半導体との間に生じる応力を分散することができる。この応力は熱膨張係数差であり、基板と窒化物半導体との成長界面だけでは、この応力を十分に緩和させることができない。そのため、窒化物半導体基板に反りを生じ、さらには割れや欠けを生じる。そこで、成長界面を窒化物半導体内に少なくとも2つ形成することで、このような問題を解決させる。この成長界面が貫通転位を収束させることにより、成長界面には結晶性の弱い部分、つまり貫通転位が存在し、ここで応力である引っ張り歪み等を緩和させることができる。また、基板上への $50 \mu\text{m}$ 以上の厚膜成長であれば、この成長界面を2つ有することで、窒化物半導体基板の反りや、基板と窒化物半導体との応力を段階的に緩和させ基板上への窒化物半導体の厚膜成長を可能とする。

【0023】以上に示したように、本発明では、サファイア等の基板上に窒化物半導体を特に厚膜で成長させた場合に基板と窒化物半導体の熱膨張差から窒化物半導体基板に割れや欠けを生じるが成長界面を基板と窒化物半導体との界面だけではなく、窒化物半導体内にも有することにより応力を緩和させることができ、この成長界面を窒化物半導体内に2つ以上有することにより $50 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以上の厚膜の窒化物半導体基板を提供することができる。

【0024】さらに、本発明における窒化物半導体基板の成長方法は、ハイドライド気相エピタキシャル成長装置内において、連続成長が可能であるため、保護膜等を用いた選択成長などと比較して、保護膜をストライプ形状等に形成するデバイス工程を無くすことができ、窒化物半導体基板の量産が可能となり、また基板を反応炉から取り出す工程も減るためゴミ等の付着による汚染をなくすることができる。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】本発明における窒化物半導体基板は、基板上の窒化物半導体にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を少なくとも2つ備えた窒化物半導体基板である。以下、本発明の実施形態について成長工程をもとに説明する。

【0026】基板1上に下地層2を成長させ、次に、第1の窒化物半導体層3を成長させ、その上に、第2の窒化物半導体層4を成長させることにより、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4との間に界面を有する窒化物半導体基板とする。

【0027】本発明では、基板1にC面、R面、及びA

面のいずれかを主面とするサファイアやSiC(6H、4H、3C)、スピネル、ZnS、ZnO、GaAs、Si、又は窒化物半導体等を基板とする。好ましい基板としては、サファイア、SiC、スピネルが挙げられる。また、基板をオフアングルしていてもよく、この場合ステップ状にオフアングルした基板を用いると窒化物半導体からなる下地層の成長が結晶性よく成長する傾向にあり好ましい。この時のオフ角としては、 $0^\circ \sim 0.5^\circ$ 、好ましくは $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ とする。これらの基板は表面が平坦なものを使用するが、窒化物半導体から成る核、又は層を成長させることができれば、例えばエッチング等により細かい荒れを有するものや、基板に凹凸、斜面、階段形状を有するものであってもよい。

【0028】次に下地層2を基板1上に気相成長法により成長させることにより、基板1と窒化物半導体との格子定数不整合を緩和させることができる。例えば、窒化ガリウムとサファイアとの格子不整合は約15%と非常に大きいため、表面モフォロジーの良好な結晶性を有する基板を得るのは困難であった。下地層2にはこの格子定数の違いを緩和させる効果があり、具体例としては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、及び $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )が挙げられる。キャリアガスに水素、原料ガスにはトリメチルガリウム、トリメチルアルミニウム、トリメチルインジウム等を用い、 $300^\circ\text{C}$ 以上 $900^\circ\text{C}$ 以下の温度、 $10$ オングストローム以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の膜厚で成長させる。尚、この下地層2の膜厚は特に限定されず、複数層であってもよく、また省略することもできる。

【0029】この下地層が2層構造である場合には、例えば、核や薄膜から成る窒化物半導体を成長させ、次に組成の異なる窒化物半導体を成長させることによりC軸配向特性の優れた下地層2とすることができる。

【0030】この下地層を2層で成長させる場合の成長条件としては、MOCVD法を用い第1の下地層と第2の下地層とを同様のキャリアガス、原料ガスを用い、キャリアガスには水素、原料ガスにはトリメチルガリウム等を用い、第1の下地層を $300^\circ\text{C}$ 以上 $900^\circ\text{C}$ 以下の低温で、薄膜を $10$ オングストローム以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の膜厚で成長させた後、第2の下地層は成長温度を $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ として第1の下地層より高温で成長させる。この第2の下地層は、核として成長させるものは途中で成長を止め核とし、層とするものは更に成長を続けることでミラーを形成させる。このような2層構造としてミラーを形成するには、結晶の核密度の均一性や配向特性、及び大きさ、層の厚みの制御が容易であるMOCVD法を用いるのが好ましいが、他の気相成長法を用いることもできる。

【0031】第2の下地層を鏡面を有する層として成長させた場合の膜厚としては、第1の下地層を $10$ オング

ストローム以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下の膜厚で成長させた後、第2の下地層を $500\text{Å}$ ストローム $\sim 50\mu\text{m}$ で成長させれば、緩衝層としての効果もあり、貫通転位を減らす効果も有するため好ましい。

【0032】次に、下地層2を成長させた基板1上に、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4とを成長させる。第1の窒化物半導体層3としては、成長界面がクレーター、又は凸型の斜面となるものであり、好ましくはこの凸型の斜面は連続して形成されているものである。また、この界面の高低差が好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であれば、貫通転位の成長方向を斜面成長方向に曲げることができるため、第2の窒化物半導体層4の成長時にこの貫通転位同士を接合させ、貫通転位を集束させることができる。この窒化物半導体基板は $30\mu\text{m}$ 以上の膜厚で成長させても成長界面を有することにより応力緩和をすることができ、成長界面の形成により貫通転位を集束させることもできるが、さらに厚膜成長させることにより貫通転位を低減させる効果も有する。

【0033】さらに、上記成長界面を2つ形成するには、第2の窒化物半導体層4上に第3の窒化物半導体層5、その上に第4の窒化物半導体層6を成長させる。これにより、第1の窒化物半導体層3と、第2の窒化物半導体層4との間に成長界面を形成し、第3の窒化物半導体層5と、第4の窒化物半導体層6との間に成長界面を形成することができる。このような成長界面を形成するには、第1の窒化物半導体層、及び第3の窒化物半導体層の成長条件である成長速度を $0.5\text{mm/hour}$ 以上、より好ましくは $1\sim 5\text{mm/hour}$ とする。この成長速度で第1の窒化物半導体層を成長させれば、表面にクレーターや凸型の斜面を連続して形成することができ、その上に成長させる第2の窒化物半導体層や第4の窒化物半導体層との間に基板と窒化物半導体との応力を緩和する成長界面を形成することができる。

【0034】この下地層2の上に成長させる第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4とを成長速度を速く、短時間で成長させる場合にはハイドライド気相エビタキシャル成長法であるのが好ましい。成長界面を有する窒化物半導体基板となり、基板に発生する応力を緩和させ、厚膜を成長させることが可能となる。この厚膜成長した窒化物半導体基板は基板剥離を研削等により行うことができるため窒化物半導体から成る単体基板の形成に有効である。以下にHVPE装置を用いた成長工程、及び成長条件を示す。

【0035】本発明において、第1～第4の窒化物半導体層の成長方法はハイドライド気相エビタキシャル成長法を用いることができる。このハイドライド気相エビタキシャル成長法とは、ガリウム、アルミニウム、インジウム等の3族元素と、塩化水素等のハロゲンガスとを反応させて、3族元素の塩化物、臭化物、ヨウ化物などの

ハロゲン化物を得て、そのハロゲン化物をアンモニア、ヒドラジン等のN源と高温で反応させて窒化物半導体を得る方法である。

【0036】窒化物半導体としてGaNを成長させるには、HVPE装置内において、Gaメタルを入れた石英ボートを設置し、さらに石英ボートから離れた位置に基板を設置する。次にGaメタルと反応させるハロゲンガスの供給管と、ハロゲンガス供給管とは別に、N源供給管を設ける。

【0037】ハロゲンガスとしてはHCl等があり、キャリアガスと共にハロゲンガス管より導入される。このハロゲンガスとGa等の金属が反応することにより3族元素のハロゲン化物を生成させ、さらに、N源供給管より流したアンモニアガスと反応することにより第1～第4の窒化物半導体層とを下地層を介した基板上に成長させる。

【0038】ここで、第1、第3の窒化物半導体層の成長条件としては、成長速度が $0.5\text{mm/hour}$ 以上であり、より好ましくは $1\sim 5\text{mm/hour}$ とする。この成長速度で第1、第3の窒化物半導体層を成長させれば、表面にクレーターや凸型の斜面を連続して形成することができ、その上に成長させる第2、第4の窒化物半導体層との成長界面で基板と窒化物半導体との応力を緩和することができる。そのため、基板上に格子定数や熱膨張係数の違う窒化物半導体を厚膜で成長させることが可能となる。さらに、クレーターや凸型の斜面を形成することにより貫通転位を多方向に曲げることができる。そのため、第1の窒化物半導体層上に第2の窒化物半導体層を成長させ、第3の窒化物半導体層上に第4の窒化物半導体層を成長させることにより、多方向に曲げられた貫通転位は貫通転位同士が接合しループを形成して集束するために、転位を減少した窒化物半導体基板とすることができる。

【0039】また、第1の窒化物半導体層と第2の窒化物半導体層との成長速度を変えることは、窒化物半導体の成長方向を変えることであり、第2の窒化物半導体層を例えば横方向に優先的に成長させることにより貫通転位を集束させることができる。具体的には、第1の窒化物半導体層上に第1の窒化物半導体層よりも成長速度が遅い第2の窒化物半導体層を積層することにより、欠陥の減少を促進させ、鏡面で平坦性を有する低欠陥な窒化物半導体基板を得ることができる。このような窒化物半導体基板を得る条件としては、第1の窒化物半導体層の成長速度( $R1$ )と、第2の窒化物半導体層の成長速度( $R2$ )との比( $R1/R2$ )が1以上であること、つまり第2の窒化物半導体層の成長速度を第1の窒化物半導体層の成長速度よりも遅くすることが好ましい。これは、第3の窒化物半導体層と第4の窒化物半導体層についても同様であり、第3の窒化物半導体層の成長速度( $R3$ )と、第4の窒化物半導体層の成長速度( $R4$ )

との比 ( $R3/R4$ ) が1以上とし、第4の窒化物半導体層の成長速度を第3の窒化物半導体層の成長速度よりも遅くすることが好ましい。

【0040】この第1の窒化物半導体層の膜厚としては特に限定されないが、好ましくは $20\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であり、圧力条件としては常圧、又は微減圧で成長させる。

【0041】第1～第3の窒化物半導体層には、アンドープに限らず、n型不純物としてSi、Ge、Sn及びS等の少なくとも1種類をドーピングしたもの、又は、Mg、Be、Cr、Mn、Ca、Zn等のp型不純物をドーピングしたもの等を用いることができる。このようなn型不純物をドーピングすれば、縦方向に成長が促進される。そのため、第1の窒化物半導体層や第3の窒化物半導体層にはn型不純物をドーピングし、縦方向の成長を促進させて、クレーター、や凸型の斜面を形成させるのが好ましい。また、第2の窒化物半導体層や第4の窒化物半導体層にはp型不純物をドーピングするか、n型不純物とp型不純物を同時ドーピングさせて、横方向と縦方向の成長を促進させて、貫通転位の成長方向を曲げて収束させることで転位を低減することができ好ましい。

【0042】次に第1、第3の窒化物半導体層の成長後、この上に第2、第4の窒化物半導体層を以下の条件で成長させる。第2、第4の窒化物半導体層は、第1、第3の窒化物半導体層と同温、又はそれ以上の温度で成長させるのが好ましく、 $1000^\circ\text{C}$ 以上とする。ただし、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4との温度差が大きければ基板に反りが発生するため成長温度差が少ない方が好ましい。また、第2の窒化物半導体層4の膜厚としては、最上面が鏡面になれば特に限定されず、第1の窒化物半導体層にあるクレーターや凸型斜面の高低差が埋まる範囲の膜厚であればよい。そのため、第2の窒化物半導体層は膜厚を $30\mu\text{m}$ 程度の成長が可能で気相成長法であればMOCVD法やMBE法等でも行うことができる。

【0043】第1～第4の窒化物半導体層の組成式としては、特に限定されず、一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y < 1$ ) によって表すことができる。但し、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4は互いに異なる組成であってもよい。

【0044】また、本発明における窒化物半導体基板は、厚膜成長が可能であるため、成長界面を2つ以上形成した後に、さらに貫通転位を低減させるためにELOG成長させることで貫通転位をさらに低減させることも可能である。

【0045】上記の成長方法により得られた窒化物半導体基板は、厚膜基板とすることができる。さらに、最上面が平坦、且つ鏡面である貫通転位を均一に低減させた窒化物半導体基板と成る。本発明により得られた窒化物

半導体基板は厚膜成長が可能であるため、厚膜成長させた後、サファイア等の基板のみを除去した単体基板とすることもできる。そのため、裏面電極を形成することも可能となる。なお、本発明により得られた窒化物半導体基板上に成長させる窒化物半導体素子は窒化物半導体から成れば発光素子や受光素子、電子デバイスでもよい。

#### 【0046】

【実施例】以下、本発明における実施例について図面を参照して説明する。

【実施例1】図1に示すように、基板1としてC面を主面、オリフラ面をA面とするサファイア基板を用い、MOCVD装置にセットし、温度 $1050^\circ\text{C}$ で10分間のサーマルクリーニングを行い水分や表面の付着物を除去した。

【0047】次に、温度を $510^\circ\text{C}$ にして、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとトリメチルガリウムを用い、GaNより成る第1の下地層を $200\text{Å}$ の膜厚で成長させた。

【0048】その後、第1の下地層上に第2の下地層としてGaNから成り平坦性を有する層を成長温度 $1050^\circ\text{C}$ において膜厚 $20\mu\text{m}$ で形成した。本実施例では、成長時のキャリアガスとして水素を $20.5\text{L}/\text{分}$ 、原料ガスとしてアンモニアを $5\text{L}/\text{分}$ 、トリメチルガリウムを $25\text{cc}/\text{分間}$ 、流した。

【0049】第2の下地層を成長後、ハイドライド気相エピタキシャル成長装置にセットし、Gaメタルを石英ボートに用意し、ハロゲンガスにHClガスを用いることによりGaCl<sub>3</sub>を生成し、次に、Nガスであるアンモニアガスと反応させ、GaNよりなる第1の窒化物半導体層3を成長させた。第1の窒化物半導体層3の成長温度としては $1000^\circ\text{C}$ であり、成長速度を $1\text{mm}/\text{hour}$ として、膜厚 $100\mu\text{m}$ で成長させた。

【0050】次に、第1の窒化物半導体層3上に、第2の窒化物半導体層4をハイドライド気相エピタキシャル成長法装置において成長させた。この時の成長条件としては、成長温度を第1の窒化物半導体層3と同温とし、第2の窒化物半導体層4の成長速度を $50\mu\text{m}/\text{hour}$ で膜厚は $50\mu\text{m}$ で成長させた。

【0051】次に、前記工程を繰り返し行い、第2の窒化物半導体層4上に、第1の窒化物半導体層と同様の条件で第3の窒化物半導体層5、その上に第2の窒化物半導体層と同様の条件で第4の窒化物半導体層6を成長させ、窒化物半導体内に成長界面を2つ形成し、応力緩和させた。

【0052】以上により得られた第4の窒化物半導体層6の表面は平坦かつ鏡面となり、CL観察によると貫通転位密度は約 $7 \times 10^5$ 個/ $\text{cm}^2$ となる。このように本発明では厚膜基板であり、低欠陥である窒化物半導体基板を提供することができる。

【0053】【実施例2】実施例1において、図2に示



すようにC面を主面としたサファイア基板1上に下地層を形成せずに、直接に第1の窒化物半導体層を核として成長させた他は第1の窒化物半導体層～第4の窒化物半導体層を実施例1と同様の条件で成長させ窒化物半導体基板を得る。得られる窒化物半導体基板はCL方法により観察すると、実施例1と同様に結晶欠陥が $1 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 以下の低欠陥である窒化物半導体基板が期待できる。

【0054】〔実施例3〕以下に実施例1により得られた窒化物半導体を基板とするレーザ素子の構造を示す実施例3について説明する。

【0055】（アンドープn型コンタクト層101）実施例1で得られたウェーハをMOCVD装置の反応容器内にセットし、1050℃で窒化物半導体に、TMG（トリメチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、アンモニアを用い、 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるアンドープn型コンタクト層101を $1 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。この層は、Ga<sub>2</sub>Nからなる窒化物半導体基板とn型コンタクト層をはじめとする半導体素子との間で、緩衝層としての機能を有する。

【0056】（n型コンタクト層102）次に得られたバッファ層101上にTMG、TMA、アンモニア、不純物ガスとしてシランガスを用い、1050℃でSiドープした $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるn型コンタクト層102を $4 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0057】（クラック防止層103）次に、TMG、TMI（トリメチルインジウム）、アンモニアを用い、温度を900℃にして $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなるクラック防止層103を $0.15 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0058】（n型クラッド層104）次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるA層を25Åの膜厚で成長させ、続いて、TMAを止め、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGa<sub>2</sub>NよりなるB層を25Åの膜厚で成長させる。この操作を200回繰り返してA層とB層との積層構造とし、総膜厚 $1 \mu\text{m}$ の多層膜（超格子構造）よりなるn型クラッド層を成長させる。

【0059】（n型ガイド層105）次に、同様の温度で、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGa<sub>2</sub>Nよりなるn型ガイド層105を $0.15 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。このn型ガイド層105は、n型不純物をドープしてもよい。

【0060】（活性層106）次に、温度を900℃にし、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層を140Åの膜厚、シランガスを止め、アンドープの $\text{In}_{0.13}\text{Ga}$

$0.87\text{N}$ よりなる井戸層を40Åの膜厚で、障壁層／井戸層／障壁層／井戸層の順に積層し、最後に障壁層として、TMI、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ を成長させる。活性層106は、総膜厚500Åの多重量子井戸構造（MQW）となる。

【0061】（p型電子閉じ込め層107）次に、活性層と同じ温度で、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとして $\text{Cp}_2\text{Mg}$ （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp型電子閉じ込め層107を100Åの膜厚で成長させる。

【0062】（p型ガイド層108）次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGa<sub>2</sub>Nよりなるp型ガイド層108を $0.15 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。このp型ガイド層は、p型不純物をドープしてもよい。

【0063】（p型クラッド層109）次に、1050℃でアンドープ $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるA層を25Åの膜厚で成長させ、続いてTMAを止め、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用いて、MgドープGa<sub>2</sub>NよりなるB層を25Åの膜厚で成長させ、それを90回繰り返して総膜厚 $0.45 \mu\text{m}$ の超格子層よりなるp型クラッド層109を成長させる。p型クラッド層は、Ga<sub>2</sub>NとAlGa<sub>2</sub>Nとを積層した超格子構造とする。p型クラッド層109を超格子構造とすることによって、クラッド層全体のAl混晶比を上げることができるので、クラッド層自体の屈折率が小さくなり、さらにバンドギャップエネルギーが大きくなるので、しきい値を低下させる上で非常に有効である。

【0064】（p型コンタクト層110）最後に、1050℃で、p型クラッド層109の上に、TMG、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型Ga<sub>2</sub>Nよりなるp型コンタクト層110を150Åの膜厚で成長させる。反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0065】アニーリング後、窒化物半導体を積層させたウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面にSiO<sub>2</sub>よりなる保護膜を形成して、RIE（反応性イオンエッチング）を用いSiCl<sub>4</sub>ガスによりエッチングし、n電極を形成すべきn型コンタクト層102の表面を露出させる。

【0066】次に、SiO<sub>2</sub>保護膜を形成し、RIEを用いCF<sub>4</sub>ガスによりエッチングすることにより、ストライプ状の導波路領域としてリッジストライプを形成する。

【0067】次にリッジストライプ形成後、Zr酸化物（主としてZrO<sub>2</sub>）よりなる絶縁保護膜を、エッチン



グにより露出した p 型ガイド層 108 上に  $0.5 \mu\text{m}$  の膜厚で形成する。

【0068】 p 型コンタクト層上に p 型電極を Ni と Au より形成し、また、エッチングにより露出した n 型コンタクト層上には Ti と Al より n 型電極を形成する。この p 電極は、リッジ上にストライプ形成されており、同じくストライプ形成されている n 電極とは平行な方向で形成する。

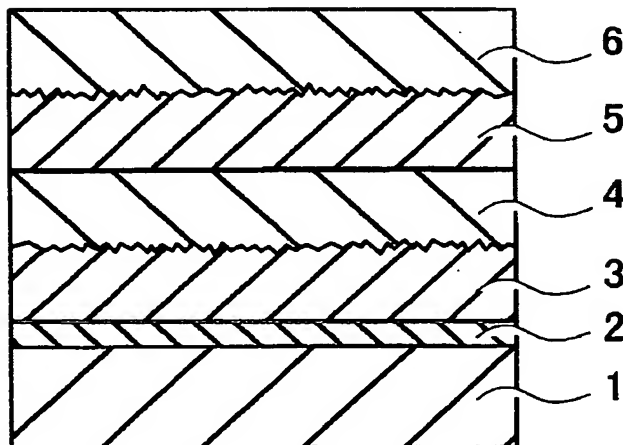
【0069】 次に、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  よりなる誘電体多層膜・を設けた後、p, n 電極上に Ni-Ti-Au (1000 Å-1000 Å-8000 Å) よりなるパット電極をそれぞれ設けた。この時、共振器面 (反射面側) にも  $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  よりなる誘電体多層膜が設けられている。

【0070】 以上のようにして得られたレーザ素子は、室温においてしきい値  $2.8 \text{ kA/cm}^2$ 、30 mW の出力において発振波長 405 nm の連続発振のレーザ素子が得られる。得られるレーザ素子の素子寿命は、3000~20000 時間が期待できる。

【0071】

【発明の効果】 以上に示す本発明により、割れや欠けを抑制した厚膜基板を可能とし、基板全面の貫通転位を均一に減らした低転位基板を提供することができる。また、本発明により得られた窒化物半導体基板上に、素子構造を成長させることにより、寿命特性等の良好な窒化物半導体レーザ等が期待できる。

【図 1】



【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施の形態を示す窒化物半導体の模式断面図である。

【図 2】 本発明の一実施の形態を示す窒化物半導体の模式断面図である。

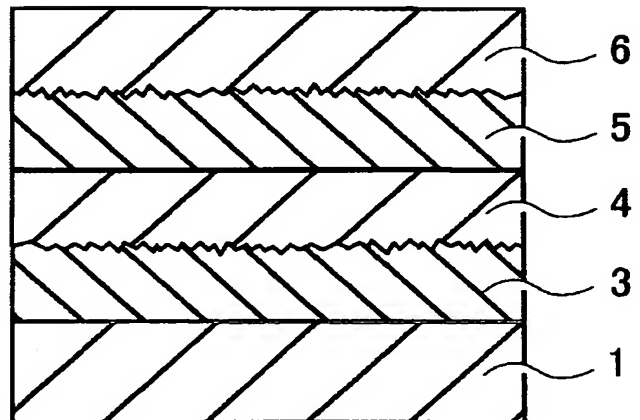
【図 3】 本発明の成長界面における貫通転位の成長方向を示す模式断面図である。

【図 4】 本発明の一実施の形態を示す窒化物半導体レーザ素子の模式断面図である。

【符号の簡単な説明】

- 1・・・基板
- 2・・・下地層
- 3・・・第 1 の窒化物半導体層
- 4・・・第 2 の窒化物半導体層
- 5・・・第 3 の窒化物半導体層
- 6・・・第 4 の窒化物半導体層
- 101・・・アンドープ n 型コンタクト層
- 102・・・n 型コンタクト層
- 103・・・クラック防止層
- 104・・・n 型クラッド層
- 105・・・n 型ガイド層
- 106・・・活性層
- 107・・・p 型電子閉じ込め層
- 108・・・p 型ガイド層
- 109・・・p 型クラッド層
- 110・・・p 型コンタクト層

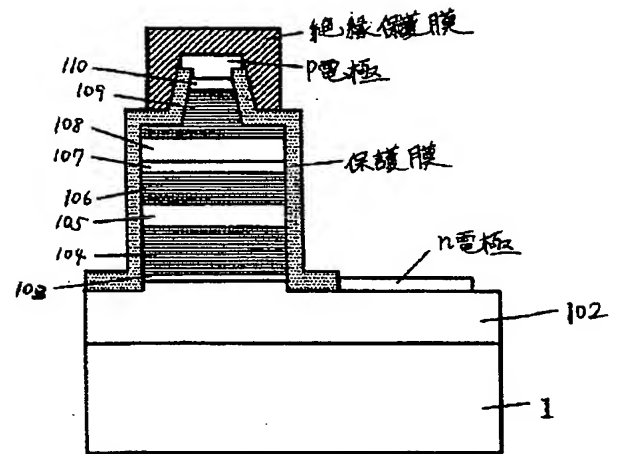
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 S 5/323

識別記号

6 1 0

F I

H 0 1 L 29/46

テームコード(参考)

G

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DB05 EE05 EF03  
TB03 TC14  
4M104 AA04 AA09 BB05 BB14 CC01  
DD23 EE06 FF13 GG04  
5F041 AA40 CA05 CA34 CA40 CA46  
CA65  
5F045 AA02 AA04 AB14 AC08 AC12  
AD06 AD07 AD08 AD09 AD10  
AD11 AD12 AD13 AD14 AF04  
AF09 AF13 BB12 CA11 CA12  
DA53 DA63  
5F073 AA11 AA13 AA45 AA51 AA74  
CA07 CB02 CB05 CB07 DA05  
DA35 EA29